



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

(61)

(23) Výstavná priorita
(22) Prihlášené 03 04 78
(21) PV 2116-78

(40) Zverejnené 31 08 79
(45) Vydané 01 5 82

197 831

(11) (B1)

(51) Int. Cl.³ C 08 L 23/12

(75)

Autor vynálezu KIŠŠ MIKULÁŠ ing., PINTÉR JOZEF ing. CSc., ŽÁK KAROL ing., NITRA
BENISKA JOZEF prof. ing. DrSc., ŠIMEK IVAN doc. ing. CSc. a
FÜZY ŠTEFAN ing. CSc., BRATISLAVA

(54)

Spôsob úpravy mechanických vlastností a distribúcie rozmerov
vsrekovaných výrobkov z polymérov propylénu

Spôsob úpravy mechanických vlastností a distribúcie rozmerov vstrekaných výrobkov z polymérov propylénu. Účelom vynálezu je zlepšiť základné mechanické vlastnosti výstrekov na báze hlavne izotaktického polypropylénu pri súčasnom zachovaní spracovateľských vlastností. Tejto úpravy je možno dosiahnuť prídávaním vhodných heterogénnych nukleačných činidiel anorganických alebo organických, v množstve 0,01 až 5,00 hmot. d. na 100 hmot. d. polymérov propylénu. Takto modifikovaný polypropylén nájde uplatnenie predovšetkým v podnikoch spracovávajúcich polypropylén a u odberateľov výrobkov z tohto polypropylénu.

Predmetom vynálezu je technologicky jednoduchý spôsob úpravy distribúcie rozmerov a mechanických vlastností výstrekov z polypropylénu, hlavne z izotaktického polypropylénu, ktorým sa spracovateľské vlastnosti polyméru nenarušia a jeho základné mechanické vlastnosti sa zlepšia.

Izotaktický polypropylén, vďaka svojim priaznivým spracovateľským, fyzikálnym a mechanickým vlastnostiam, nadobudol použitie v rôznych oblastiach. Jeho širšej aplikácii však bráni široká distribúcia rozmerov, ako aj pomerne nízka rázová a vrúbová odolnosť pri znížených teplotách u výrobkov pripravených technológiou vstrekovania, a to hlavne v tých aplikačných oblastiach, kde sa kladú zvýšené nároky na presnosť výstrekov.

Doterajší spôsob úpravy rázových vlastností spočíva buď v kopolymerizácii polypropylénu s etylénom /Mitsubishi Petrochemical Co., LTD., Japan Technology of Block Copolymer 1977/, alebo v primiešavaní elastomérov do taveniny polypropylénu /Plast. massy 11, 1977/.

Uvedenými spôsobmi sa síce dosahujú uspokojivé výsledky, avšak za cenu zvýšenia finančných nákladov na výrobných zariadeniach a za cenu zníženia výrobných kapacít týchto zariadení.

Spomenuté nedostatky je možné odstrániť pridaním amorfného inaktívneho plniva, napríklad jemných sklenených guľôčok, /Hellerich, Harech, Haule, Werkstoff - Führer Kunststoffe, Carl Hauser Verlag München Wien, 1975/.

Priaznivý efekt sa tu dosahuje za cenu značného zvýšenia surovinových a výrobných nákladov, vyššieho opotrebovania spracovateľských strojov a za cenu zníženia niektorých úžitkových vlastností polyméru.

Podľa iného spôsobu sa problém širokej distribúcie výstrekov rieši cestou technologických podmienok vstrekovania. Táto metóda poskytuje len relatívne dobré výsledky a vo väčšine prípadov v technologickom meradle neprináša z viacerých dôvodov požadovaný efekt.

Spôsob úpravy mechanických vlastností a distribúcie rozmerov vstrekovateľných výrobkov z polymérov propylénu sa podľa tohto vynálezu uskutočňuje tak, že sa mechanické vlastnosti, s výhodou vrubová a rázová húževnatosť alebo distribúcia rozmerov vstrekovateľných výrobkov z polymérov propylénu, z polypropylénu upravujú pridávaním heterogénnych nukleačných činidiel anorganických alebo organických, nerozpustných v polyméroch propylénu s teplotou topenia vyššou ako teplota topenia kryštalickej fázy polymérov propylénu a nerozkladajúcich sa pri podmienkach spracovania polymérov propylénu, v množstve 0,01 až 5,00 hmot.d. na 100 hmot.d. polymérov propylénu.

Postup podľa tohto vynálezu spočíva teda v modifikácii nadmolekulovej štruktúry polyméru účinkom vhodných štruktúrálnych nukleátorov v množstve 0,01 až 5,00 % hmot., pôsobením ktorých dôjde k užšej distribúcii rozmerov výstrekov a k zlepšeniu mechanických vlastností pri súčasnom zachovaní spracovateľských vlastností.

Podstata vplyvu týchto nukleátorov je vo vytvorení veľkého počtu kryštalizačných centier, prítomnosť ktorých spôsobuje zvýšenie kryštalizačnej rýchlosti pri súčasnom

znižení velikosti sférolitov a sekundárnej kryštalizácie.

Na sledovanie nadkryštalickej štruktúry polypropylénových vzoriek je vhodné použiť riadkovaciu elektrónovú mikroskopiu. Pre kvantitatívne porovnania jednotlivých vzoriek sú priemerné veľkosti sférolitov vyjadrené hodnotou priemerného polomeru a počtom sférolitov, pripadajúcich na 1 cm^2 povrchu vzorky. Priemerný polomer sférolitov u nemodifikovaného polyméru je $865 \mu\text{m}$ a počet sférolitov pripadajúci na 1 cm^2 povrchu vzorky je 42,4. Pre porovnanie u polypropylénu modifikovaného 0,75 % hmotnostnými SiO_2 je priemerný polomer sférolitov $405 \mu\text{m}$ a počet sférolitov pripadajúci na 1 cm^2 povrchu vzorky je 196,2.

Prítomnosť nukleačných činidiel vplýva nielen na veľkosť sférolitov, ale aj na ich vnútornú štruktúru, čo sa odzrkadľuje aj v mechanických vlastnostiach polymérov.

Vhodnými nukleátormi sú látky anorganickej a organickej povahy, nerozpustné v polypropyléne, s bodom topenia nad teplotou kryštalickej fázy polypropylénu a nemeniace svoju chemickú štruktúru pri podmienkach spracovania polyméru.

Spôsob podľa vynálezu je technicky a ekonomicky veľmi výhodný a modifikovaný polymér s požadovanými vlastnosťami je možné ľahko pripraviť na strojnotechnologickom zariadení bežne používanom vo výrobníach polypropylénu alebo v spracovateľských závodoch.

Príklad 1

K sledovaniu zmrastivosti a distribúcie rozmerov výstrekov sa použije komerčný polypropylén Tatrón PD-140 s indexom toku taveniny 3,30 g/10 min. a mernou hmotnosťou $0,91 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$. Modifikácia uvedeného základného polyméru sa uskutočňuje homogenizáciou polypropylénového prášku s 0,4 hmot. dielmi kyslíčnika kremičitého (Aerosilu 200) a následnou granuláciou. Výstreky sa pripravujú na stroji ENGEL 10/20 za nasledovných technologických podmienok: teplota vyhrievacích pásiem 210, 220 °C, príkon na dýze 0,6 A. Pracovný cyklus 60 s, vstrekovací tlak 700 MPa, teplota 45 °C.

Za mieru zmrastovania sa berie relatívna zmena rozmeru výstreku vzťahovaná k rozmeru formy po 48 hod. chladenia.

Za mieru rozptylu rozmerov sa berie veľkosť smerodajnej odchýlky a variačného koeficientu. Tieto hodnoty sú uvedené v tab. č. 1:

	$\bar{x}$	s	v
zmraštenie nemodifikovaného polypropylénu (PP) (%)	0,95	0,047	4,95
zmraštenie modifikovaného polypropylénu (%)	1,14	0,031	2,72

kde $\bar{x}$ je stredná hodnota

s je smerodajná odchýlka

v je variačný koeficient

Príklad 2

Základný polymér sa použije ako v príklade č. 1. Na modifikáciu sa použije Aerosil 200 v množstve 0,7 hmot. dielov. Zmraštenie sa vyhodnocuje na modelovej forme štvrtkotúč v radiálnom a tangenciálnom smere. Vstrekovanie výrobky sa pripravujú na stroji CS 195 pri nasledovných podmienkach: teplota zahrievacích pásiem 190, 220, 220 °C, dýza 230 °C, vstrekovací tlak 600 MPa, pracovný cyklus 20s.

Za mieru zmrašťovania v radiálnom smere sa berie zmena rozmeru výstrelu v radiálnom smere vzťahovaná k rozmeru formy po 48 hod. chladenia.

Za mieru zmraštenia v tangenciálnom smere sa berie zmena dĺžky obvodu štvrtkruhu vzťahovaná k obvodu štvrtkruhu vstrekovanej formy po 48 hod. chladenia.

Výsledky udáva tab. č. 2:

nemodifik. PP	$\bar{x}$	s	v
zmrašť. rad. (%)	1,87	0,13	6,95
zmrašť. tg. (%)	0,39	0,18	46,15
modifik. PP			
zmrašť. rad. (%)	1,64	0,04	2,45
zmrašť. tg. (%)	0,18	0,03	16,66

U takto modifikovaného polyméru sa vykonávajú merania mechanických vlastností - pevnosti v ťahu a vrúbovej húževnatosti. Pevnosť v ťahu sa meria podľa ČSN 64 0605 a vrubová húževnatosť podľa ČSN 64 0612.

Skúšobné telieska pre tieto skúšky sa pripravujú na vstrekovacom stroji CS 195 pri nasledovných podmienkach: teploty vyhrievacích pásiem 190, 200, 220 °C, teplota trysky 230 °C, regulátor ovládania v polohe 3, vstrekovací tlak 1 200 MPa a pracovný cyklus 20 s.

Pevnosť v ťahu sa meria na univerzálnom trhácom stroji ZWICK 1 474 pri nasledovných podmienkach: indikačný rozsah snímača sily 0 až 200 N, rýchlosť skúšania 100mm/min.

Vrubová húževnatosť sa meria metódou Chárpy na prístroji ZWICK 5 102. Merací rozsah je 0,53. Skúšobné teliesko pripravené za tých istých podmienok ako skúšobné telieska pre ťahové skúšky. Výsledky meraní sú v tab. č. 3:

	Pevnosť v ťahu [MPa]	Vrubová húžev. [kJ/m ²]
Nemodifik. PP	33,3	3,6
Modifik. PP	35,6	4,7

Príklad 3

Základný polymér sa použije ako v príklade 1. Na modifikáciu sa použije Hermat Zn MBT /zinočnatá soľ merkaptobenzotiazolu/ v množstve 3 hmot. dielov. U takto modifikovaného polyméru sa meria vrubová húževnatosť metódou uvedenou v príklade 2. Vrubová húževnatosť u nemodifikovaného je 3,6 kJ/m², u modifikovaného 5,0 kJ/m².

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob úpravy mechanických vlastností a distribúcie rozmerov vstrekaných výrobkov z polymérov propylénu, vyznačujúci sa tým, že sa mechanické vlastnosti, s výhodou vrubová a rázová húževnatosť alebo distribúcia rozmerov vstrekaných výrobkov z polymérov propylénu, s výhodou z polypropylénu, upravujú pridávaním heterogénnych nukleačných činidiel anorganických alebo organických, nerozpustných v polyméroch propylénu, s teplotou topenia vyššou ako teplota topenia kryštalickej fázy polymérov propylénu a nerozkladajúcich sa pri podmienkach spracovania polymérov propylénu, v množstve 0,01 až 5,00 hmotnostných dielov na 100 hmotnostných dielov polymérov propylénu.